

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Beom-jun KIM et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: October 20, 2003

Examiner:

For: POLYMER HAVING STILBENQUINONE STRUCTURE AND
ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR CONTAINING THE SAME

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

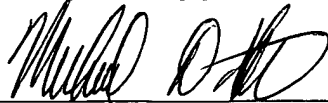
Korean Patent Application No(s). 2002-71607

Filed: November 18, 2002

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By: 
Michael D. Stein
Registration No. 37,240

Date: October 20, 2003

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

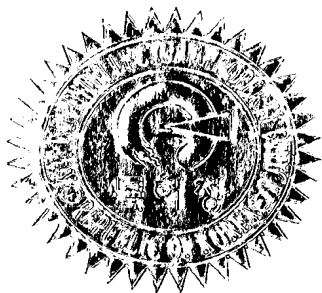
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0071607
Application Number

출원년월일 : 2002년 11월 18일
Date of Application NOV 18, 2002

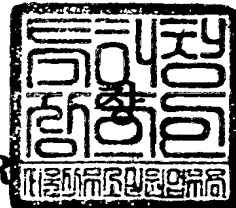
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 04 월 01 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0006
【제출일자】	2002.11.18
【국제특허분류】	G03G
【발명의 명칭】	스틸벤퀴논 구조를 가지는 고분자 및 이를 포함하는 전자 사진감광체
【발명의 영문명칭】	Polymer having stilbenequinone structure and electrophotographic photoreceptor comprising the same
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-009556-9
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-002816-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김범준
【성명의 영문표기】	KIM, Beom Jun
【주민등록번호】	700502-1019313
【우편번호】	463-773
【주소】	경기도 성남시 분당구 서현동 시범단지 우성아파트 212동 202호
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

요코다 사부로

【성명의 영문표기】

YOKOTA, Saburo

【주소】

경기도 수원시 팔달구 영통동 963-2 진흥아파트 554-1202

【국적】

JP

【발명자】**【성명의 국문표기】**

연경열

【성명의 영문표기】

YON, Kyung YoI

【주민등록번호】

630324-1042129

【우편번호】

463-765

【주소】

경기도 성남시 분당구 서현동 301 효자촌 삼환아파트 508동 1104호

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

이환구

【성명의 영문표기】

LEE, Hwan Koo

【주민등록번호】

670923-1056925

【우편번호】

440-040

【주소】

경기도 수원시 장안구 신흥동 147-2

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

이해영 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

14 면 14,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

7 항 333,000 원

【합계】

376,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 스틸벤퀴논 구조의 반복단위를 가지는 고분자 및 이를 포함하는 단층형 전자 사진 감광체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 전자 사진 감광체의 전자 수송체로서 고농도로 사용하여도 결정화에 의한 석출 현상을 방지할 수 있어 전자 수송능이 개선된 고분자 및 이를 포함하는 단층형 전자 사진 감광체에 관한 것이다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

스틸벤퀴논 구조를 가지는 고분자 및 이를 포함하는 전자 사진 감광체 {Polymer having stilbenequinone structure and electrophotographic photoreceptor comprising the same}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 스틸벤퀴논 구조의 반복단위를 가지는 고분자 및 이를 포함하는 단층형 전자 사진 감광체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 전자 사진 감광체의 전자 수송체로서 고농도로 사용하여도 결정화에 의한 석출 현상을 방지할 수 있어 전자 수송능이 개선된 고분자 및 이를 포함하는 단층형 전자 사진 감광체에 관한 것이다.
- <2> 일반적으로 전자사진 감광체는 전도성 기판 상에 전하 발생 물질, 전하 수송 물질, 결합제 수지 등으로 구성되는 감광층을 형성하여 이루어진다. 감광층으로서는 전하 발생층과 전하 수송층을 적층하여 얻어지는 기능 분리형의 적층형 감광체가 주로 사용되고 있다.
- <3> 한편, 단순한 제조공정으로 생산가능한 단층형 감광체가, 오존 발생이 적은 플러스의 코로나 방전에서 사용가능한 양대전성인 이점으로 인해 주목을 받고 있으며, 최근 활발하게 개발 연구가 진행되고 있다.

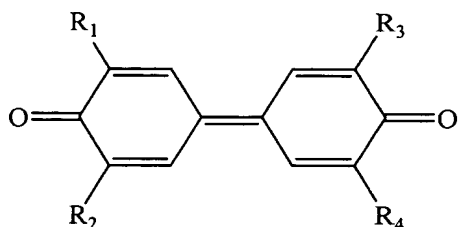
<4> 단층형 전자 사진 감광체로서 종래에는, 예를 들어 미국특허 제3,484,237호에 공지된 PVK/TNF 전하 이동 착체로 된 감광체, 미국특허 제3,397,086호에서 공지된 광전도성 프탈로시아닌을 수지에 분산시킨 감광체, 미국특허 제3,615,414호에서 공지된 티아피릴륨(thiapyrylium)과 폴리카보네이트의 응집체를 전하 수송 물질과 함께 수지에 분산시킨 감광체 등이 대표적이지만, 이들 감광체는 정전기 특성이 충분하지 않고, 재료 선택에 제약이 크며 재료의 유해성 등이 문제가 되어 현재는 사용되고 있지 않다.

<5> 현재 개발의 주류가 되고 있는 단층형 감광체는 일본공개특허 소54-1633호 등에서 공지된 전하 발생 물질을 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질과 함께 결합제 수지에 분산시킨 구성으로 된 감광체이다. 이와 같은 감광체는 전하 발생과 전하 수송이 각각의 재료에 기능 분리되어 있으므로 재료 선택의 폭이 크고, 또한 전하 발생 물질의 농도를 낮게 설정할 수 있어 감광층의 기능적, 화학적 내구성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

<6> 그러나 상기 단층형 감광체에 사용되고 있는 전자 수송 물질은 하기 화학식 I의 디페노퀴논 또는 하기 화학식 II의 스틸벤퀴논과 같이 일반적으로 단분자 물질로서, 높은 전자 수송능을 얻기 위해서는 이를 고농도로 사용해야 한다. 그러나 단분자 전자 수송 물질은 결착 수지에 대한 용해도가 한정되어 있어 결합제 수지와 함께 혼합하여 사용하는 경우 결정화되어 필름 상에 석출되는 문제점을 가지고 있다.

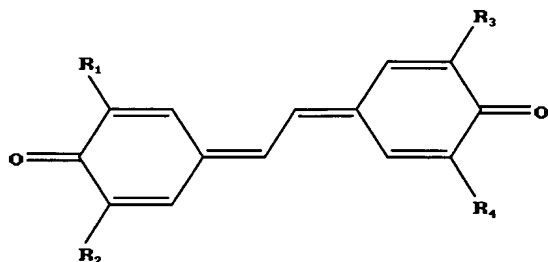
<7> <화학식 I>

<8>



<9> <화학식 II>

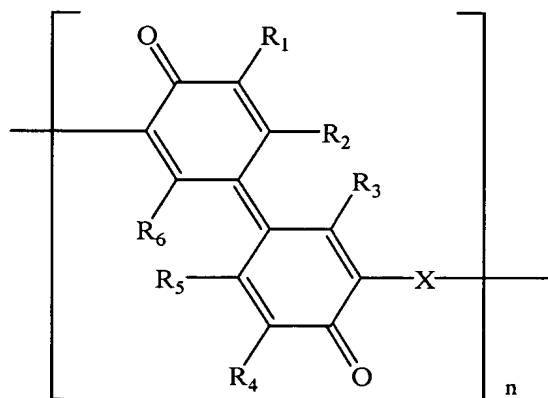
<10>



<11> 이와 같은 문제점을 개선하고자 미국특허 6,228,546B1호에서는 하기 화학식 III과 같이 디페노퀴논 구조를 반복단위로 하는 고분자가 개시되어 있다.

<12> <화학식 III>

<13>



<14> 그러나 상기 화학식 III의 고분자를 합성하기 위하여 페티즌 시약(Fetizon reagent)같은 고가의 촉매 및 반응물을 사용해야 하므로 경제성이 저하되며, 부반응으로 인하여 높은 분자량의 고분자를 얻기가 곤란하다는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<15> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 결합제 수지에 대한 용해도가 개선되어 고농도로 사용하여도 결정으로 석출화되지 않아 전자 수송능이 개선된 새로운 구조의 고분자를 제공하는 것이다.

테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 7 내지 30의 아르알킬렌기를 나타내고,

<21> n은 5 내지 1,000의 정수를 나타낸다.

<22> 상기 본 발명의 다른 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

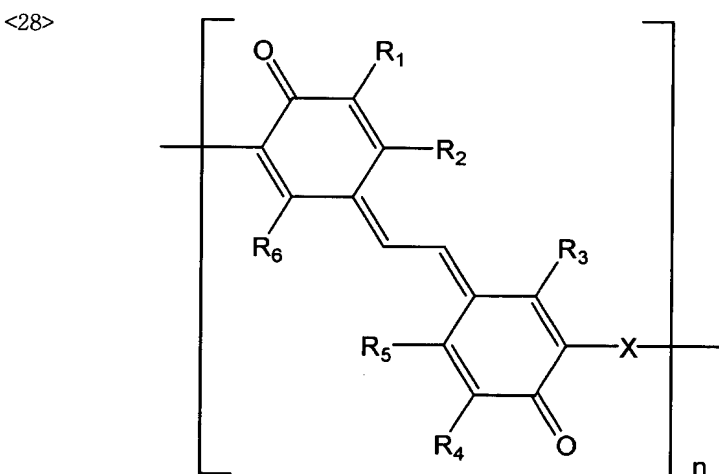
<23> 기판, 및 상기 기판 상에 형성된 감광층을 포함하는 전자사진 감광체로서, 상기 감광층이 상기 화학식 1의 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광체를 제공한다:

<24> 본 발명은 또한 기판, 상기 기판 상에 형성된 중간층, 및 상기 중간층 상에 형성된 감광층을 포함하는 전자 사진 감광체로서, 상기 중간층이 상기 화학식 1의 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광체를 제공한다:

<25> 본 발명을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

<26> 본 발명에 따른 고분자는 하기 화학식 1의 구조를 갖는다:

<27> <화학식 1>



<29> 식중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₆는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내

지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 7 내지 30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기를 나타내며,

<30> -X-는 단일결합, -S-, -O-, -NH-, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 2 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 7 내지 30의 아르알킬렌기를 나타내고,

<31> n은 5 내지 1,000의 정수를 나타낸다.

<32> 상기 화학식 1의 화합물에서, -X-는 단일 결합 또는 -O-이며, R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소원자, 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬렌기이고, R₂, R₃, R₅ 및 R₆는 각각 수소원자인 것이 필름 가공성의 측면에서 보다 바람직하다.

<33> 상기 화학식 1의 고분자는 고분자의 특성상 분자량이 작은 물질과 큰 물질이 다 같이 혼재하여 있으므로 단분자 물질과 비교하여 결정화가 현저하게 어려워지므로 고농도로 사용하여도 단분자 물질처럼 결정으로 석출하는 경우가 거의 없어 상기 화학식 1의 고분자를 전자 수송체로 사용할 경우 고농도로 사용할 수 있어 전자 수송능의 개선을 이룰 수 있다.

<34> 상기 본 발명에 따른 화학식 1의 고분자는 대응하는 메틸렌비스페놀을 산화제 존재 하에 유기용매와 함께 5 내지 48시간 환류시켜 얻어질 수 있다.

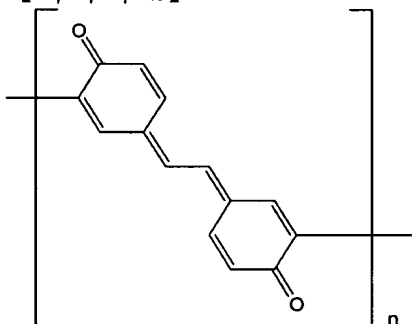
<35> 상기 산화제로서는 이산화망간, 크롬산, 과망간산 등과 같이 페놀을 산화시켜 스틸 벤퀴논을 얻을 수 있다면 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.

<36> 상기 유기용매로서는 할로젠화 용매가 바람직하며, 예를 들어 클로로포름, 디클로로메탄, 또는 디클로로에탄 등이 있다.

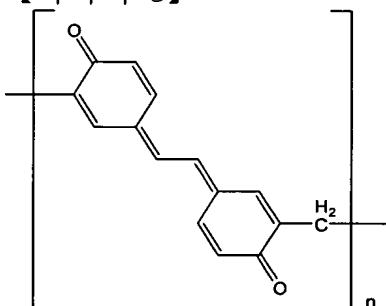
<37> 상기 본 발명에 따른 화학식 1의 고분자는 그 수평균 분자량이 500 내지 100,000인 것이 바람직하다.

<38> 상기 화학식 1의 고분자로서 바람직한 구조의 화합물을 하기 화학식 2 내지 36에 나타내지만, 이들이 본 발명의 화학식 1의 고분자를 한정하는 것은 아니다.

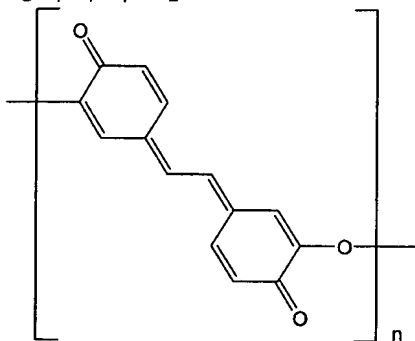
<39> 【화학식 2】



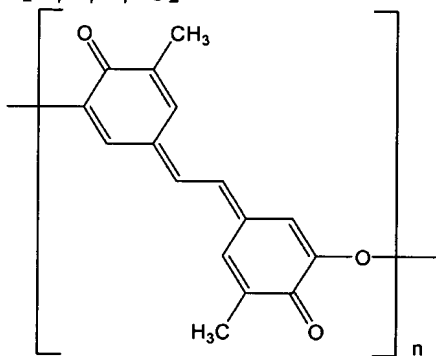
<40> 【화학식 3】



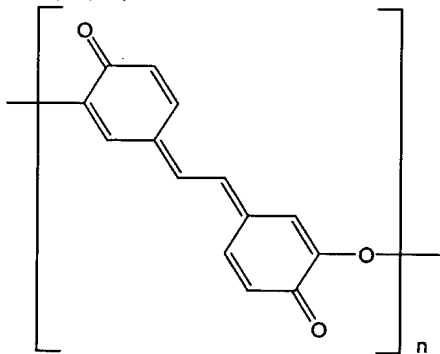
<41> 【화학식 4】



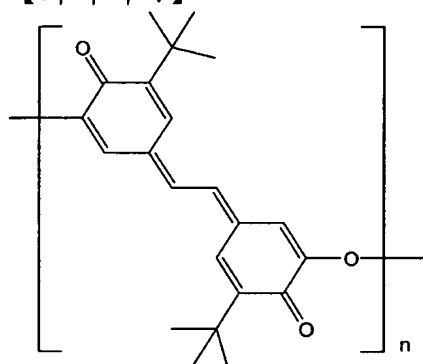
<42> 【화학식 5】



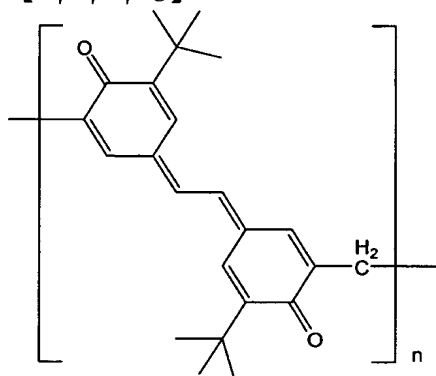
<43> 【화학식 6】



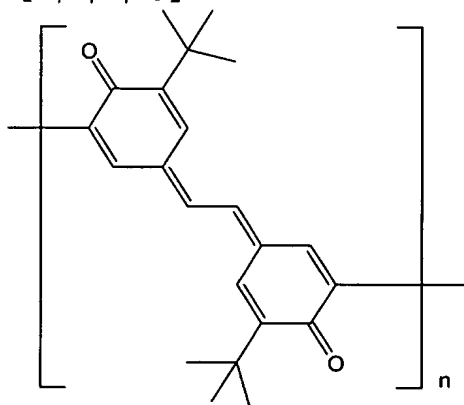
<44> 【화학식 7】



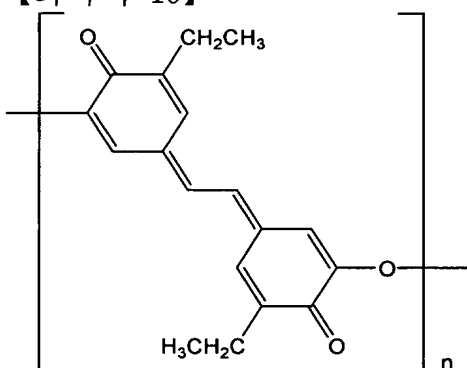
<45> 【화학식 8】



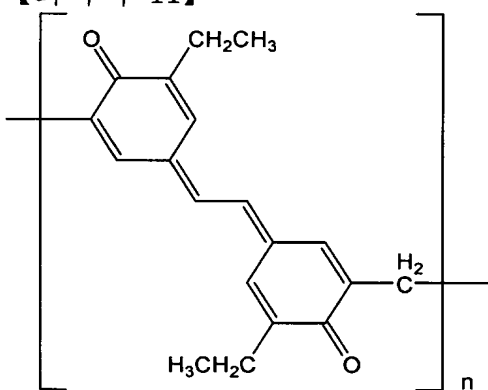
<46> 【화학식 9】



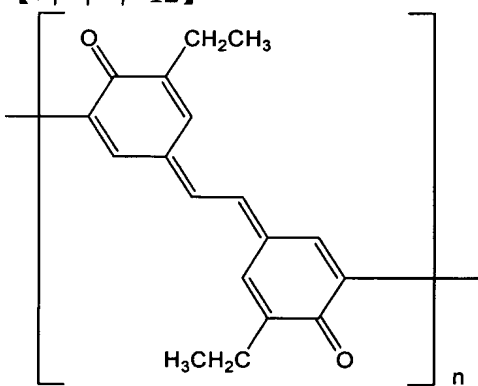
<47> 【화학식 10】



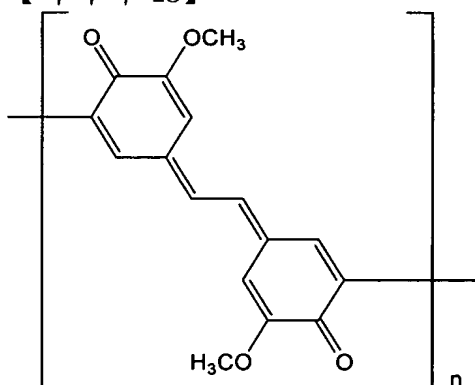
<48> 【화학식 11】



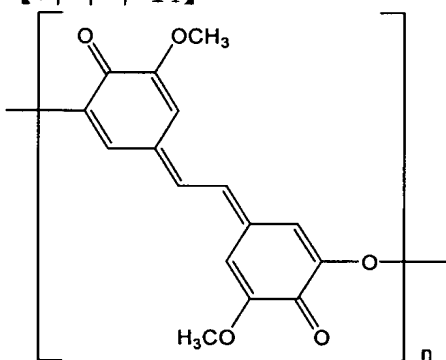
<49> 【화학식 12】



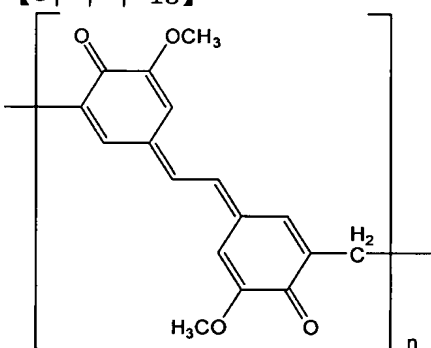
<50> 【화학식 13】



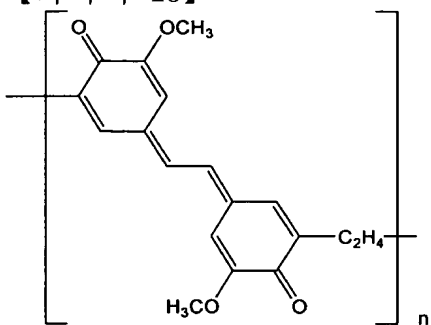
<51> 【화학식 14】



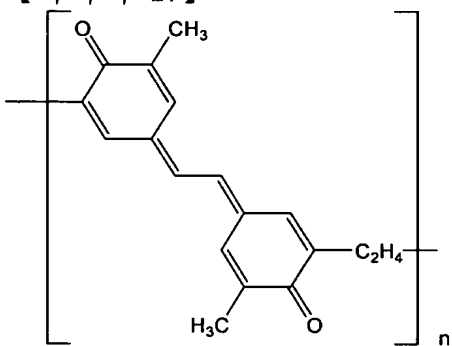
<52> 【화학식 15】



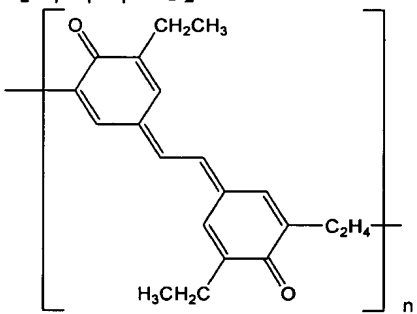
<53> 【화학식 16】



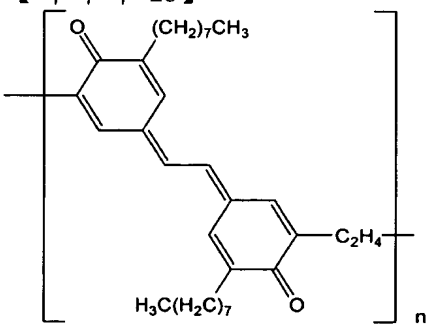
<54> 【화학식 17】



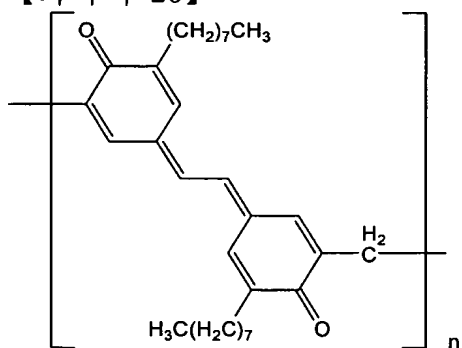
<55> 【화학식 18】



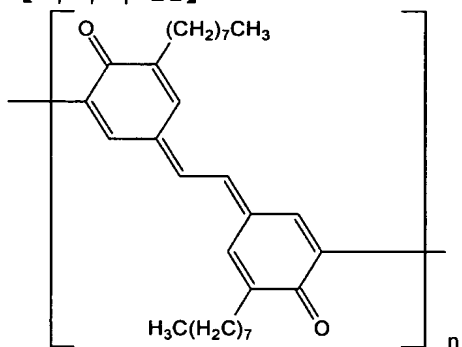
<56> 【화학식 19】



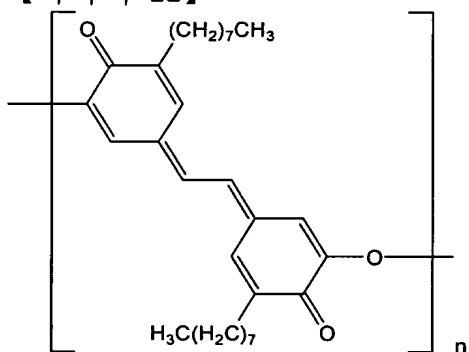
<57> 【화학식 20】



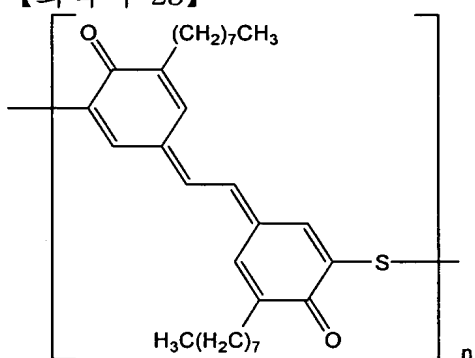
<58> 【화학식 21】



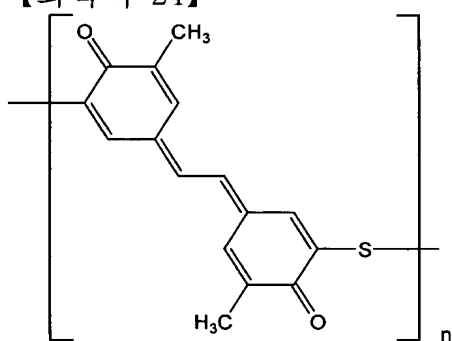
<59> 【화학식 22】



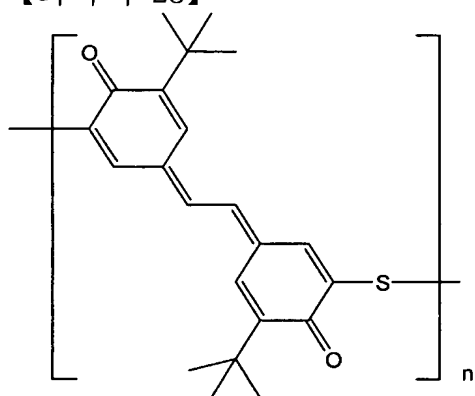
<60> 【화학식 23】



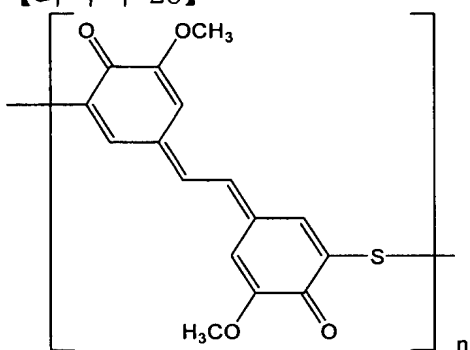
<61> 【화학식 24】



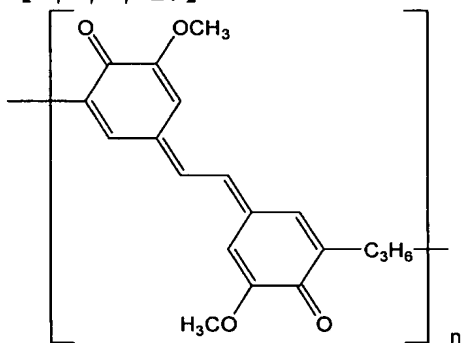
<62> 【화학식 25】



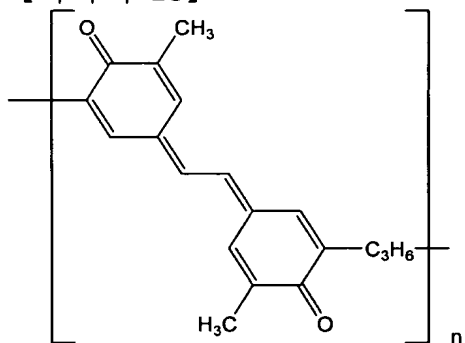
<63> 【화학식 26】



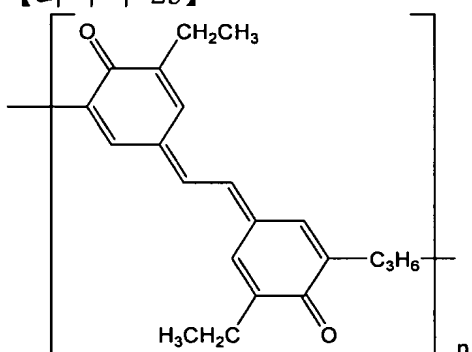
<64> 【화학식 27】



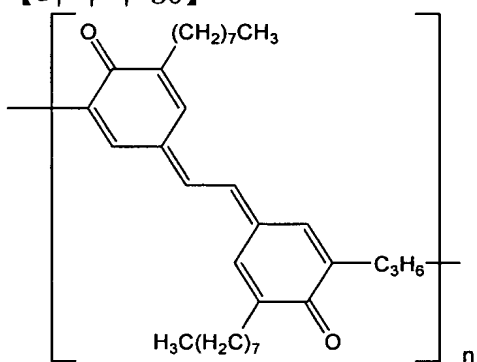
<65> 【화학식 28】



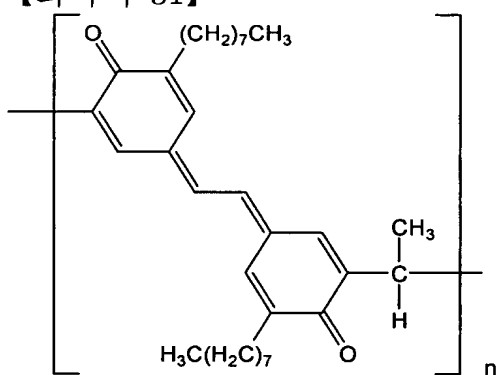
<66> 【화학식 29】



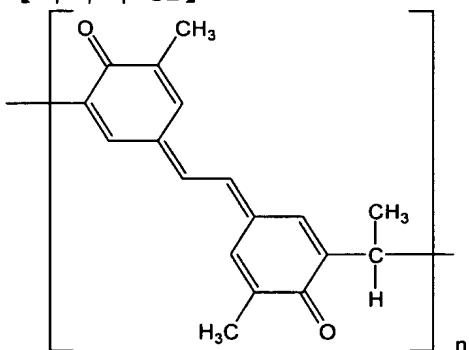
<67> 【화학식 30】



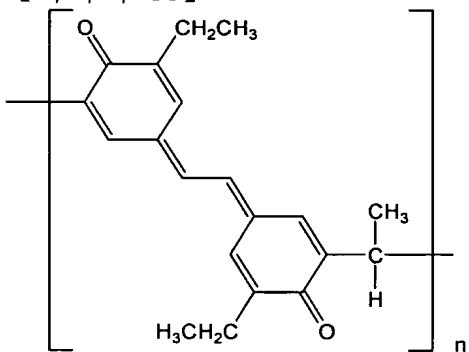
<68> 【화학식 31】



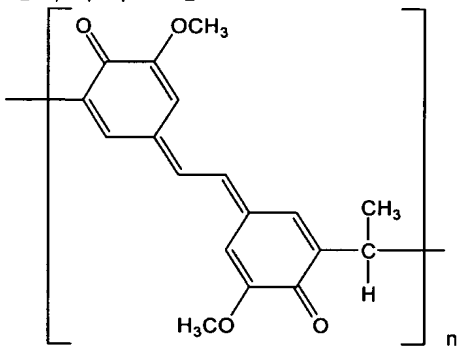
<69> 【화학식 32】



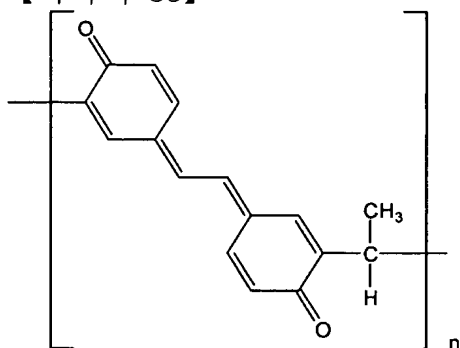
<70> 【화학식 33】



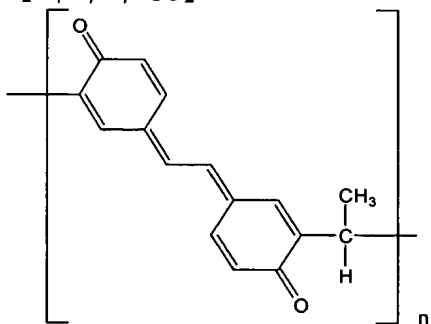
<71> 【화학식 34】



<72> 【화학식 35】



<73> 【화학식 36】



<74> 일반적으로 전자사진 감광체는 도전성의 지지체 상에 감광층을 도포한 것이 사용된다. 상기 도전성 지지체로서는 금속, 플라스틱 등으로 이루어진 드럼 혹은 벨트 형상을 갖는 것을 사용한다.

<75> 상기 감광층은 적층형 또는 단층형의 두가지로 크게 나눌 수 있으며, 상기 적층형은 전하 생성 물질을 포함하는 전하 생성층 및 전하 수송 물질을 포함하는 전하 수송층을 가지고, 상기 단층형은 단일층에 전하 생성 물질 및 전하 수송 물질을 모두 포함한다.

<76> 상기 본 발명에 따르는 화학식 1의 고분자는 전하 수송 물질, 바람직하게는 전자 수송 물질로서 작용하게 된다. 따라서 적층형 감광층의 경우는 전하 수송층에 포함되며, 단층형 감광층의 경우엔 단일층이므로 당연히 전하 생성 물질과 함께 포함된다.

<77> 감광층에 사용되는 상기 전하 생성 물질로서는, 예를 들면 프탈로시아닌계 안료, 아조계 안료, 퀴논계 안료, 페릴렌계 안료, 인디고계 안료, 비스벤조이미다졸계 안료, 퀴나크리돈계 안료, 아줄레늄계 염료, 스쿠아릴륨계 염료, 피릴륨계 염료, 트리아릴메탄계 염료, 시아닌계 염료 등의 유기재료나, 아모퍼스 실리콘, 아모퍼스 셀레늄, 삼방정 셀레늄, 텔루륨, 셀레늄-텔루륨 합금, 황화카드뮴, 황화안티몬, 황화아연 등의 무기재료를 들 수 있다. 감광층에 사용되는 전하 생성 물질은 상기 물질들에 한정되는 것은 아니며, 또한 이들을 단독으로 사용하는 것도 가능하지만, 2종류 이상을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

<78> 상기 적층형 감광층의 경우에는 상기 전하 생성 물질을 결합제 수지와 함께 용매에 분산시켜서 도포하거나 진공증착, 스퍼터링, CVD법 등의 수단으로 성막하여 전하생성층을 형성한다. 전하 생성 물질의 두께는 통상 $0.1\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ 의 범위내에서 설정한다.

<79> 상기 전하 생성 물질과 함께 사용되는 결합제 수지로서는 전기절연성의 고분자 중합체가 바람직하고, 예를 들면 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 메타크릴수지, 아크릴수지, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 실리콘수지, 실리콘-알키드 수지, 스티렌-알키드 수지, 폴리-N-비닐카바졸, 페녹시수지, 에폭시수지, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐포르말, 폴리술폰, 폴리비닐알콜, 에틸 셀룰로오스, 페놀수지, 폴리아미드, 카르복시-메틸 셀룰로오스, 폴리우레탄 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 고분자 중합체는 단독으로 사용될 수도 있고, 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<80> 상기 적층형 감광층의 전하 생성층 상에는 본 발명의 화학식 1의 고분자를 포함하는 전하수송층이 형성되지만, 층구성을 역전시켜 전하수송층상에 전하발생층을 설치한

구성으로 하는 것도 가능하다. 전하수송층의 형성에는, 상기 화학식 1의 고분자와 결합제 수지를 용매로 용해시킨 용액을 도포하는 방법이 사용될 수 있다.

<81> 상기 단층형 감광체의 경우에는 상기 전하 생성 물질을 결합제 수지와 전하 수송 물질 등과 함께 용매에 분산시켜 도포하는 것에 의하여 감광층이 얻어진다. 이 경우, 전하 수송 물질로서는 본 발명의 화학식 1의 고분자가 사용되지만, 별도의 전하 수송 물질을 병용하는 것도 바람직하다. 전하 수송 물질로서는 정공 수송 물질과 전자 수송 물질이 있지만, 특히 단층형 감광체의 경우에는 전자수송물질을 병용하는 것이 바람직하다.

<82> 상기 화학식 1의 고분자와 함께 본 발명의 감광층에 병용하는 것이 가능한 정공 수송 물질로서는, 예를 들면 피렌계, 카바졸계, 히드라존계, 옥사졸계, 옥사디아졸계, 피라졸린계, 아릴아민계, 아릴메탄계, 벤지딘계, 티아졸계, 스티릴계 등의 함질소환식 화합물이나 축합다환식 화합물을 들 수 있다. 또한, 이들의 치환기를 주쇄 혹은 측쇄에 갖는 고분자 화합물이나 폴리실란계 화합물을 사용하는 것도 가능하다.

<83> 상기 화학식 1의 고분자와 함께 본 발명의 감광층에 병용하는 것이 가능한 전자 수송 물질로서는, 예를 들면 벤조퀴논계, 시아노에틸렌계, 시아노퀴노디메탄계, 플루오레논계, 크산톤계, 페난트라퀴논계, 무수프탈산계, 티오피란계, 디페노퀴논계 등의 전자흡인성 저분자화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않고, 전자수송성 고분자화합물이나 n형반도체 특성을 갖는 안료 등이어도 좋다.

<84> 본 발명의 전자사진 감광체에 병용할 수 있는 전하 수송 물질 또는 정공 수송 물질은 여기서 든 것에 한정되지 않으며, 그 사용에 있어서는 단독 혹은 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- <85> 상기 감광층의 두께는 적층형, 단층형에 관계없이 통상 $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 의 범위 내로 설정된다. 도포법에 사용되는 용매로서는 알콜류, 케톤류, 아미드류, 에테르류, 에스테르류, 술폰류, 방향족류, 지방족 할로젠화 탄화수소류 등의 유기용매를 들 수 있다. 도포법으로서는 침지도포, 링 도포, 롤 도포, 스프레이 도포 등을 들 수 있지만, 본 발명의 전자사진 감광체는 어떠한 방법을 사용하여 작성하여도 좋다.
- <86> 상기 적층형 또는 단층형 감광층에서, 사용되는 전하 수송 물질과 결합제 수지의 함량 비율은 1:0.5 내지 1:2인 것이 바람직하다. 전하 수송 물질에 대한 결합제 수지의 비율이 1:0.5 미만이면 감광층 중의 수지 함유량이 적게 되어 기계적 강도가 저하되므로 바람직하지 않고, 1:2를 초과하면 전하 수송 능력이 불충분하게 되므로 감도가 부족하여 잔류전위가 크게 되는 경향이 있어 바람직하지 않다.
- <87> 본 발명에 있어서, 인터페이스 밴드의 형성을 억제하고 지지체 상의 결합을 보충하기 위하여 상기 지지체와 감광층 사이에 도전층을 더 형성할 수 있다. 상기 도전층은 카본 블랙, 그래파이트, 금속 분말, 또는 금속 산화물 분말과 같은 도전성 분말을 용매에 분산시킨 후 얻어진 분산액을 지지체 상에 도포하고 건조시켜 얻어진다. 상기 도전층의 두께는 5 내지 $50\mu\text{m}$ 범위인 것이 바람직하다.
- <88> 또한, 상기 지지체 또는 도전층과 감광층의 사이에는, 접착성의 향상, 혹은 지지체로부터의 전하주입을 저지할 목적으로 중간층을 설치하는 것도 가능하다. 이러한 중간층으로서의 알루미늄의 양극산화층; 산화티타늄, 산화주석 등의 금속산화물 분말의 수지분산층; 폴리비닐알콜, 카제인, 에틸셀룰로오스, 젤라틴, 페놀수지, 폴리아미드 등의 수지층을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 중간층의 두께는 0.05 내지 $5\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하다.

- <89> 또한, 결합제 수지와 함께 가소제, 레벨링제, 분산안정제, 산화방지제, 광열화방지제 등의 첨가제를 사용하는 것도 가능하다.
- <90> 산화방지제로서는, 예를 들면 페놀계, 황계, 인계, 아민계 화합물 등의 산화방지제를 들 수 있다.
- <91> 광열화방지제로서는, 예를 들면 벤조트리아졸계 화합물, 벤조페논계 화합물, 힌더드 아민계 화합물 등을 들 수 있다.
- <92> 상기 본 발명에 따른 화학식 1의 고분자는 복사기 외에도 레이저 프린터, CRT 프린터, LED 프린터, 액정 프린터 및 레이저 전자 사진 분야에서 사용할 수 있다.
- <93> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 바람직하게는 1 내지 약 12 탄소원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 알킬 라디칼은 1 내지 8개의 탄소원자를 갖는 알킬이다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 이소아밀, 헥실, 옥틸 등을 들 수 있다. 상기 정의된 바와 같은 알킬기에서 수소원자중 일부는 플루오로, 클로로 또는 브로모와 같은 하나 이상의 할로 원자로 더 치환될 수 있으며, 예를 들어 플루오로메틸, 클로로에틸 등이 있다.
- <94> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 알킬 부분을 각각 갖는 산소-함유 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시 라디칼이 더욱 바람직한 알콕시 라디칼이다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시 및 t-부톡시를 들 수 있다. 1 내지

4개의 탄소원자를 갖는 저급 알콕시 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 상기 알콕시 라디칼은 플루오로, 클로로 또는 브로모와 같은 하나 이상의 할로 원자로 더 치환되어 할로알콕시 라디칼을 제공할 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 할로알콕시 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 이와 같은 라디칼의 예로서는 플루오로메톡시, 클로로메톡시, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로에톡시, 플루오로에톡시 및 플루오로프로폭시를 들 수 있다.

<95> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소원자수 6 내지 30개의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸, 인단 및 비페닐(biphenyl)과 같은 방향족 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 아릴은 페닐이다. 상기 아릴기는 히드록시, 할로, 할로알킬, 니트로, 시아노, 알콕시 및 저급 알킬아미노와 같은 1 내지 5개의 치환기를 가질 수 있다.

<96> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 아르알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자 중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다.

<97> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 알킬렌기는 결합가능한 두개의 말단부를 갖는 탄소원자수 1 내지 20의 직쇄형 또는 분지형 알킬을 의미한다. 탄소원자수 1 내지 6의 알킬렌이 더욱 바람직하다. 예로서는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 등이 있으며, 이들 알킬렌기의 수소원자중 하나 이상은 히드록시, 할로젠 원자, 아릴기 등으로 치환될 수 있다.

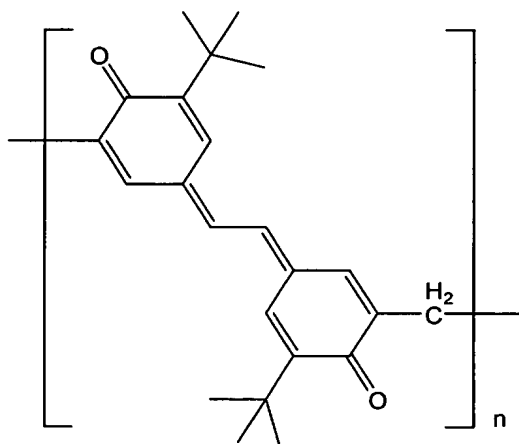
- <98> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로알킬렌기는 상기 정의된 알킬렌기가 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 경우를 의미하며, 상기 헤테로원자로서는 산소원자, 질소원자, 황원자 등을 예로 들 수 있다.
- <99> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 알케닐렌기는 결합가능한 두개의 말단을 가지며, 사슬 내부에 하나 이상의 이중 결합을 갖는 탄소원자수 2 내지 20의 직쇄형 또는 분지형 알케닐기를 의미한다. 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐렌기가 더욱 바람직하다. 이들 알케닐렌기의 수소원자중 하나 이상은 히드록시, 할로젠원자 등에 의해 치환될 수 있다.
- <100> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로알케닐렌기는 상기 알케닐렌기가 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 경우를 의미하며, 상기 헤테로원자로서는 산소원자, 질소원자, 황원자 등을 예로 들 수 있다.
- <101> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴렌기는 결합가능한 두개의 말단을 갖는 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기를 의미한다. 탄소원자수 6 내지 20을 갖는 것이 더욱 바람직하다. 이들 아릴렌기의 수소원자중 하나 이상은 히드록시, 할로젠 원자, 저급알킬기 등으로 치환될 수 있다. 예로서는 페닐렌, 나프틸렌 등을 들 수 있다.
- <102> 상기 화학식 1의 화합물에서 사용되는 치환기인 아르알킬렌기는 7 내지 30의 탄소원자수를 갖는 것이 바람직하며, 7 내지 20의 탄소원자수가 더욱 바람직하다. 예를 들어 페닐렌메틸렌 등을 들 수 있다.
- <103> 이하에서 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<104> 실시예 1

<105> 2,2-메틸렌비스(6-tert-부틸-p-크레솔) 34g(0.1mol)을 300ml 클로로포름에 용해시킨 후, MnO₂ 100g을 첨가한 후 12시간 동안 환류시켰다. 상온으로 냉각한 후, 상기 반응액을 여과하여 얻어진 여과액을 회전 증발기로 증발시켜 용매를 제거하고 100ml 테트라하이드로퓨란에 용해시킨 후 500ml 메탄올에 재침전시켜 침전물을 얻었다. 얻어진 침전물을 여과하여 적색 고체를 수득하였다. 이를 다시 테트라하이드로퓨란/메탄올에서 재침전을 반복하여 정제하였다. 최종 정제과정을 통해 얻어진 고체를 건조하여 하기 화학식 8의 적색 고분자(29g, 수율: 85%)를 수득하였다. GPC(Gel Permeation Chromatography)로 측정한 수평균 중합도(PS standard)는 45이었으며, 수평균 분자량은 15,400이었다.

<106> <화학식 8>

<107>



<108> 실시예 2

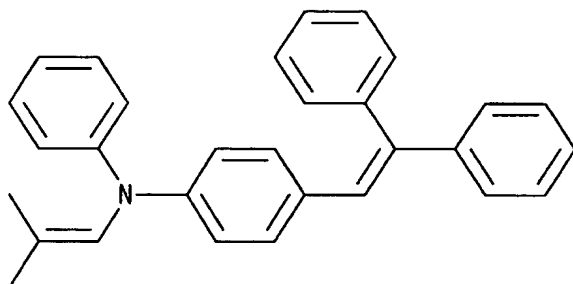
<109> <감광층의 조성>

<110> 상기 실시예 1에서 얻어진 전자 수송 물질 15중량부

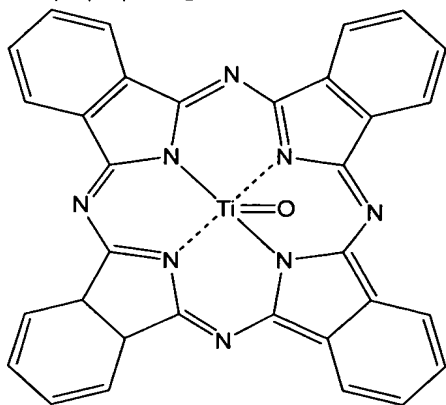
<111> 하기 화학식 37의 엔아민스틸벤계 정공 수송 물질 35중량부

- <112> (상기 물질은 미국특허 5,013,623호에 개시되어 있음)
- <113> 하기 화학식 38의 감마형 티타닐 프탈로시아닌 8중량부
- <114> Z형 폴리카보네이트 60중량부
- <115> 메틸렌 클로라이드 237중량부
- <116> 1,1,2-트리클로로에탄 158중량부
- <117> 상기 성분비의 물질을 함께 혼합하여 용해시킨 용액을 불밀로 분산시켜 도포액을 제조하였다. 이어서 이 도포액을 직경 30mm의 알루미늄제의 드럼상에 링코팅법으로 도포 후 120℃에서 1시간 동안 건조하여 두께 14 μ m의 단층형 전자사진 감광체를 제조하였다.

<118> 【화학식 37】



<119> 【화학식 38】





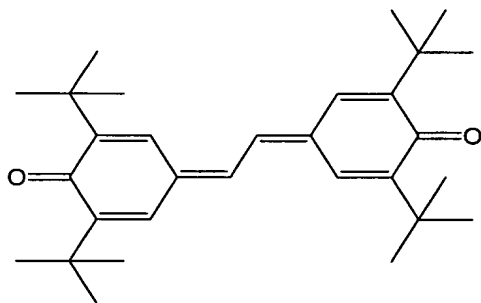
<121> 전자 수송 물질을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 과정을 수행하여 단층형 전자사진 감광체를 제조하였다.

<122> 비교예 2

<123> 전자 수송 물질을 하기 화학식 39의 스틸벤퀴논을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 과정을 수행하여 단층형 전자사진 감광체를 제조하였다.

<124> 【화학식 39】

<125>



<126> 정전특성

<127> 위의 각 감광체의 전자사진특성을 드럼감광체 평가장치(QEA사제, "PDT-2000")를 사용하여 측정하였다.

<128> 측정조건은 단층형 감광체의 경우에는 코로나 전압 +7.5kV, 적층형 감광체의 경우에는 -7.5kV로, 모두 대전기와 감광체의 상대속도 100mm/sec의 조건으로 대전하고, 직후에 파장 780nm의 단색광을 노광에너지 0 ~ 1 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 의 범위내의 일정값으로 조사하여, 노광후의 표면전위값을 기록하고, 에너지 대 표면전위의 관계를 측정하였다. 여기서 광을 조사하지 않은 경우의 대전전위를 $V_0(\text{V})$ 로 하고, 또한 1 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 의 광을 조사 0.1초 후



의 전위를 노광전위 $V_r[V]$ 로 하여 평가하였다. 첫번째 사이클과 100 사이클 후의 대전전위(V_0)와 노광전위(V_r)를 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

<129> 【표 1】

구분	초기치		100 사이클 후	
	$V_0(V)$	$V_r[V]$	$V_0(V)$	$V_r[V]$
실시예 2	451	88	449	90
비교예 1	455	139	440	148
비교예 2	460	128	423	134

<130> 상기 표 1의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 전자수송물질을 가하지 않은 비교예 1과 스틸벤퀴논을 전자수송물질로서 사용한 비교예 2의 경우 노광전위값이 높았으며, 100 사이클 후에는 초기치와 비교하여 대전전위는 저하했고 노광전위는 증가하였다. 그러나 실시예 1의 경우 대전전위와 노광전위가 초기치값을 유지하였다. 그러므로 본 발명의 실시예 1에 따른 화합물을 전자수송물질로서 채용한 감광체가 정전특성이 우수한 감광체임을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<131> 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 스틸벤퀴논 구조를 반복단위로서 갖는 화합물을 전자수송물질로서 사용한 전자사진 감광체는 결합제 수지에 대한 용해도가 개선되어 고농도로 사용하여도 결정으로 석출화되지 않아 전자 수송능이 개선된다.

<132> 또한 상기 스틸벤퀴논 구조를 반복단위로서 갖는 화합물은 종래와 비교하여 경제적인 방법으로 제조할 수 있으며, 일반적인 산화반응을 사용하는 고분자화반응을 이용하므로 다른 부반응이 거의 없어 상기 화합물을 고분자량으로 얻을 수 있다.

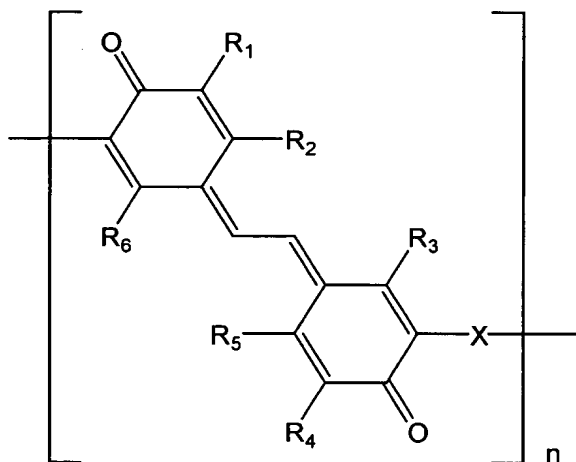


【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1의 고분자:

<화학식 1>



식중, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 7 내지 30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기를 나타내며,

-X- 는 단일결합, -S-, -O-, -NH-, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 2 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 7 내지 30의 아르알킬렌기를 나타내고,



n은 5 내지 1,000의 정수를 나타낸다.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 고분자의 수평균 분자량이 500 내지 100,000인 것을 특징으로 하는 고분자.

【청구항 3】

기판, 및 상기 기판 상에 형성된 감광층을 포함하는 전자사진 감광체로서, 상기 감광층이 상기 제1항에 따른 화학식 1의 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광체.

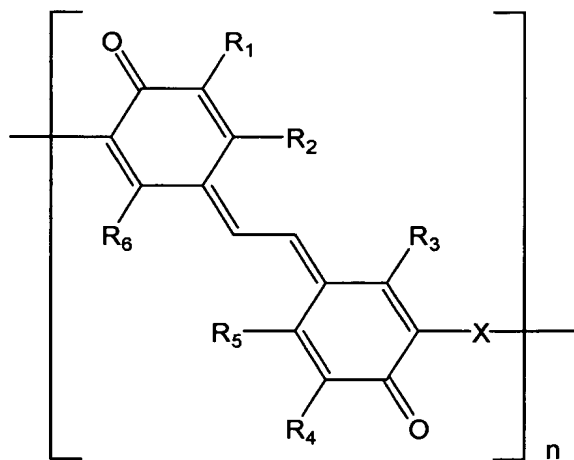
【청구항 4】

기판, 상기 기판 상에 형성된 중간층, 및 상기 중간층 상에 형성된 감광층을 포함하는 전자 사진 감광체로서, 상기 중간층이 상기 제1항에 따른 화학식 1의 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광체.

【청구항 5】

대응하는 메틸렌비스페놀을 산화제 존재하에 유기용매와 함께 5 내지 48시간 환류시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 고분자의 제조방법:

< 화학식 1 >



식중, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_6 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 7 내지 30의 아르알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기를 나타내며,

$-X-$ 는 단일결합, $-S-$, $-O-$, $-NH-$, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 2 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소원자수 7 내지 30의 아르알킬렌기를 나타내고,

n 은 5 내지 1,000의 정수를 나타낸다.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 산화제가 이산화망간, 크롬산, 또는 과망간산인 것을 특징으로 하는 제조방법.



1020020071607

출력 일자: 2003/4/2

【청구항 7】

제5항에 있어서, 상기 유기용매가 할로젠화 용매인 것을 특징으로 하는 제조방법.